Zur Kenntnis

des

Dibromthymochinons

und

einiger seiner Derivate.

Von

Dr. Julius Hoffmann.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545312_0056

Zur Kenntnis

des

Dibromthymochinons

und

einiger seiner Derivate.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Julius Hoffmann,

Dipl. Chemiker

aus Zgierz (Russisch-Polen).

ACAD. AGRIC. BAT. BERL.

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei.

1901

EINLEITUNG.

Durch seine Arbeiten über den Cochenillefarbstoff war Liebermann[1] zu der Ansicht gelangt, dass dieser Farbstoff möglicherweise ein Indonderivat sei.

Dadurch hatte für Liebermann eine Farbenreaktion Interesse gewonnen, welche Roser und Haseloff[2] gelegentlich gefunden hatten, als sie Dichlorindon gegen Malonester hatten reagieren lassen.

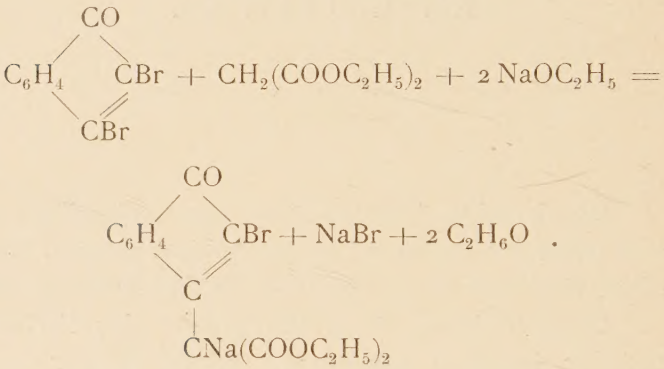
Roser und Haseloff geben über diese Reaktion nur an, dass beim Mischen und Kochen der alkoholischen Lösungen gleich vieler Moleküle Dichlorindon und Mononatriummalonester nach verschiedenen Farbenumschlägen — dunkelrot, violett, braun, hellgelb — eine Substanz entstehe, die orangegelbe Nadeln bilde und die Formel $C_{25}H_{14}O_5$ besitze.

Die genannten Autoren haben diese Reaktion nicht weiter verfolgt. Als Liebermann den Versuch mit Dibromindon wiederholte, erhielt er eine Substanz, welche in alkoholisch-alkalischer Lösung ganz

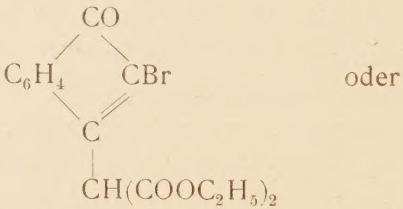
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **31**, 2082 (1898).
[2] Ann. d. Chem. **277**, 138; Ber. d. D. chem. Ges. **20**, 485 (1887).

ähnlich wie eine alkalische rote Cochenillelösung gefärbt war.

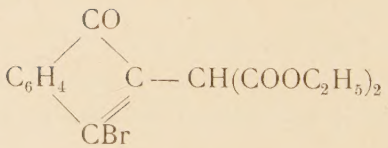
Wie Liebermann gezeigt hat, erfolgt letztere Reaktion nach der Gleichung:



Durch Ansäuern der alkalischen Lösung erhielt er den in der Reaktion gebildeten Körper, den Bromindonmalonester, dem die Formel



oder



zuzuschreiben ist, jenachdem das in α- oder das in

β-Stellung befindliche Bromatom ersetzt angenommen wird.

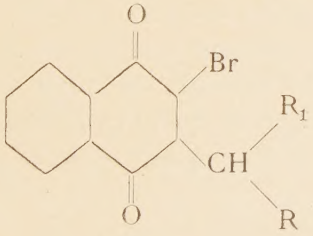
Liebermann fand weiter, dass nicht nur Malonester, sondern im allgemeinen solche Substanzen, welche zwischen Carbonylgruppen Methylenwasserstoffe enthalten, zu dieser Reaktion gegen halogenierte Indone befähigt sind, z. B.

Acetessigester, $CH_3 . CO . CH_2 . COOC_2H_5$,

Acetylaceton, $CH_3 . CO . CH_2 . CO . CH_3$, etc.

Weiter erkannte Liebermann, dass die leichte Austauschbarkeit eines Halogenatoms im Dibromindon auf das Vorkommen der Atomgruppe — CO — CBr = CBr — im geschlossenen Ringe zurückzuführen sei, und zeigte, dass die Reaktion nicht nur den halogenierten Indonen, sondern auch den halogenierten Chinonen eigentümlich sei, wodurch er die Indone und Chinone in enge Beziehungen zu einander brachte.

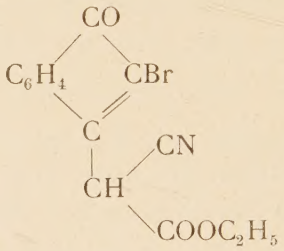
Die halogenierten Chinone treten ebenfalls in der Weise in Reaktion, dass zunächst ein Halogenatom gegen die malonesterartigen Reste ersetzt wird und z. B. beim α-Dibromnaphtochinon Körper von dem Schema



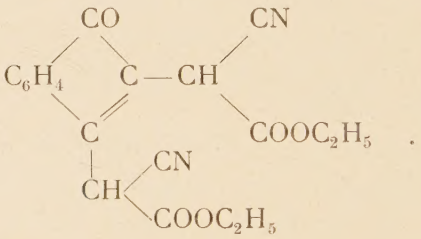
entstehen.

In manchen Fällen gelang es Liebermann und seinen Schülern, auch das zweite Halogenatom gegen die malonesterartigen Reste zu ersetzen, was namentlich durch längere Dauer der Reaktion erreicht wurde.

So erhielt Th. Lanser [1] aus Dibromindon und Cyanessigester neben dem Bromindoncyanessigester,



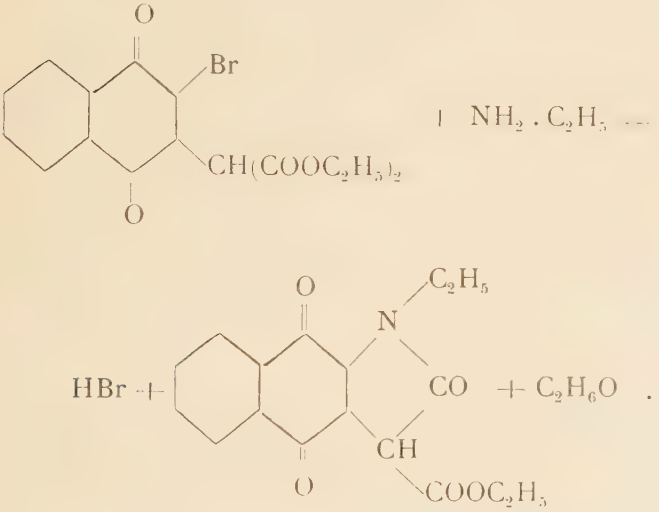
auch den bromfreien Indonbiscyanessigester,



Zu interessanten Komplikationen gelangte Liebermann, als er in den halogenhaltigen Produkten das restierende Halogenatom gegen Aminbasen ersetzte. Dabei beobachtete er neue Ringbildungen unter gleichzeitiger Abspaltung gewisser Stücke; so erhielt er [2] z. B. aus Bromnaphtochinonmalonester

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **32,** 917 (1899).
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **33,** 568 (1900).

und Äthylamin den « Äthyl-α-naphtindolinonchinon-carbonsäureäthylester » :



Es erfolgt zunächst ein Austausch von Brom gegen die Gruppe $NH.C_2H_5$, dann Ringschluss unter Austritt von Alkohol.

Nachdem Herr Geheimrat Liebermann so zu einer ganzen Klasse von gut charakterisierten Verbindungen gelangt war, veranlasste er mich, das bezügliche Verhalten des Dibromthymochinons zu studieren.

Im Folgenden werde ich über diesen Gegenstand berichten.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Darstellung der Ausgangsmaterialien.

1. *Thymochinon*

lässt sich bequem nach dem von C. Liebermann und Hinski[1] ausgearbeiteten Verfahren darstellen. Das käufliche, bei 44° schmelzende Thymol wird in Nitrosothymol übergeführt, « indem man zu einer Lösung von 25 g salpetrigsaurem Natron in 9 L Wasser zuerst die Lösung von 75 g concentrierter Schwefelsäure in 1 L Wasser und dann vorsichtig und unter Umrühren die Lösung von 50 g Thymol und 35 g Kali in ½ L Wasser zufügt.

Das nach einigen Stunden abfiltrierte und gewaschene Nitrosothymol wird noch feucht in seinem ca. 10-fachen Gewicht 10-prozentigen Ammons gelöst, die braune Flüssigkeit vom Harz abfiltriert und in die Lösung behufs Überführung des Nitrosokörpers in Amidothymol ein Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei unter Entfärbung der Lösung das

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **18**, 3194 (1885).

Amidothymol alsbald in Gestalt hübscher, fast farbloser Blättchen ausfällt.

Man löst diese nach dem Filtrieren in etwa 300 ccm 3-prozentiger Schwefelsäure auf, verdünnt mit 1 L Wasser und setzt $^1/_2$ L einer 10-prozentigen Lösung von Kaliumbichromat unter Umrühren hinzu. Das gelb und krystallinisch abgeschiedene Thymochinon wird nach einer halben Stunde abfiltriert, auf Porzellan abgesaugt und behufs vollkommener Reinigung in seinem 10-fachen Gewicht Eisessig gelöst. Dieser Lösung setzt man, wenn nötig, unter Abkühlung einige Gramm Chromsäure zu und fällt das nun reingelbe Chinon mit Wasser aus ».

An reinem Thymochinon erhielt ich etwa 65 % der theoretisch möglichen Menge.

2. Dibromthymochinon

stellte ich nach Carstanjen[1] aus Thymochinon her.

15 g Thymochinon (1 Mol.) wurden in Wasser suspendiert und unter Umrühren 29 g Brom (2 Mol.) zugegeben ; man erhitzt die Mischung auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Brom verschwunden ist. Nach dem Erkalten erstarrt das ölige Produkt zu einem Kuchen ; dieser wird in heissem Alkohol gelöst. Das Dibromthymochinon scheidet sich beim Erkalten in langen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 74° aus, während das etwa entstandene Monobromthymochinon in der alkoholischen Lösung zurückbleibt.

[1] J. pr. Chemie (2) **3**, 55.

Ausbeute an reinem Dibromthymochinon 75 % der Theorie.

0,1984 g Substanz gaben
0,2683 g Kohlendioxyd und
0,0561 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2Br_2$:
C 36,89 %	37,26 %
H 3,16 %	3,10 %.

3. *α-Benzylphenylhydrazin* [1].

Ein Gemisch von Benzylchlorid (1 Mol.) und Phenylhydrazin (2 Mol.) wird einige Stunden in einem offenen Gefässe im Ölbade auf 115°-120° erhitzt.

Die Bildung des α-Benzylphenylhydrazins erfolgt nach der Gleichung:

$$2\,NH_2 . NH . C_6H_5 + C_6H_5CH_2Cl = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 . CH_2 \end{matrix}\!\!>\!N . NH_2 + C_6H_5NH . NH_2 . HCl.$$

Nach dem Erkalten setzt man Wasser hinzu und erhitzt die erhaltene Mischung; das Wasser löst das salzsaure Phenylhydrazin auf, während α-Benzylphenylhydrazin in Form eines dicken Öles ungelöst bleibt. Um ein ganz reines Produkt zu erhalten, nimmt man das Öl mit Äther auf und trennt die ätherische Schicht von der wässrigen Lösung des Phenylhydrazinchlorhydrats. Dann giesst man zu der im Scheidetrichter befindlichen ätherischen Lösung der Base

[1] Minunni, Gaz. chim. Ital. **22**, (2), 219.

Wasser und reine Salzsäure und schüttelt: α-Benzylphenylhydrazinchlorhydrat löst sich im Wasser, während die Verunreinigungen in der ätherischen Lösung zurückbleiben.

Bei Zusatz von concentrierter Salzsäure fällt das salzsaure Benzylphenylhydrazin aus der wässrigen Lösung in langen Nadeln vom Schmelzpunkte 171° aus.

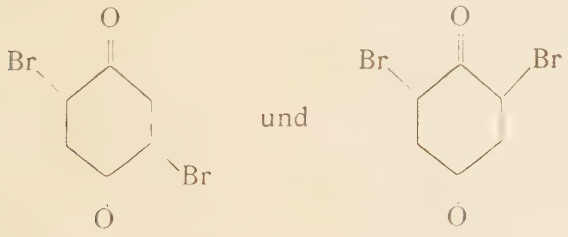
Es wurden an salzsaurem Salze 52 % der Theorie erhalten.

Vorversuche.

In seiner ersten Abhandlung [1] über die Farbreaktion von Indonen und Chinonen mit Malonsäurederivaten hat Liebermann schon darauf hingewiesen, dass die Benzochinone sich weniger gut zu dieser Reaktion eignen als die halogenierten Naphtochinone und Indone.

Das fand ich bei meinen Versuchen vollkommen bestätigt.

So reagieren, wie ich gefunden habe, die beiden bekannten Dibromchinone,



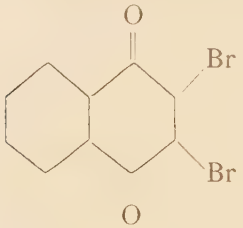
gegen Natriummalonester unter Entstehen einer grünen Färbung, die aber sehr unbeständig ist und

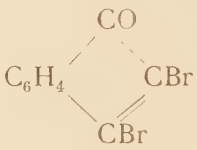
[1] Ber. d. D. Chem. Ges. **31**, 2906 (1898).

sofort in eine schmutzig-braune umschlägt ; beim Ansäuern erhält man eine trübe, milchige Flüssigkeit, aus der sich beim längeren Stehen ein Öl abscheidet, aus dem sich keine brauchbare Substanz gewinnen liess.

Auch bei Abänderung der Versuchsbedingungen, z. B. beim Arbeiten mit absolut-alkoholischen Lösungen, oder bei starker Abkühlung kam ich zu keinen günstigeren Resultaten.

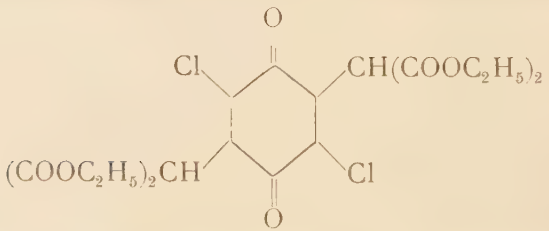
Das Zustandekommen haltbarer Verbindungen scheint mit dem Besetztsein aller Stellen im Kern zusammenzuhängen, wie dies beim Dibromnaphtochinon und Dibromindon der Fall ist :





.

So erhielt J. Stieglitz [1] aus Chloranil und Natriummalonester den Dichlorchinondimalonester,

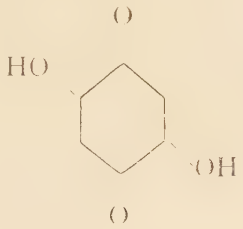


,

zunächst als Öl, das aber auf Zusatz von Alkohol

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **24,** Ref. 115 (1891).

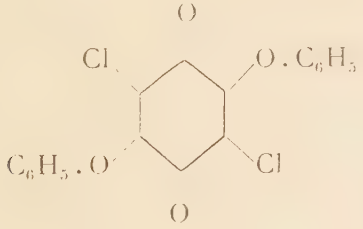
erstarrte. Durch verdünntes Alkali führte er diese Verbindung in p-Dioxychinon



über, indem bei der Verseifung die Malongruppen durch Wasserstoffe, die Chloratome durch Hydroxyle ersetzt werden.

Auf diese Umwandlung in p-Dioxychinon stützt sich die angegebene Konstitutionsformel des Dichlorchinondimalonesters.

Derselbe Dichlorchinondimalonester wurde noch auf einem anderen Wege von C. Loring Jackson und S. Grindley [1] erhalten. Aus Chloranil und Natriumphenolat erhielten sie das Diphenyloxydichlorchinon :



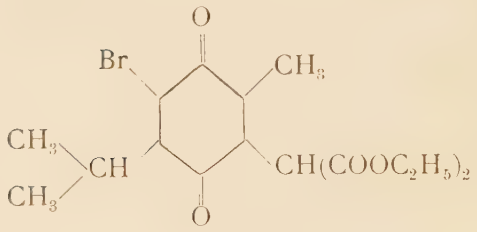
Dieses setzt sich beim Erwärmen mit der bimolekularen Menge Natriummalonester zu Dichlorchinondimalonester um.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **26,** 397 (1893).

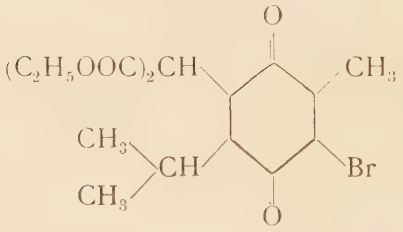
Nachdem ich erkannt hatte, dass Chinone mit besetzten Stellen im Kern für die Kondensation geeigneter sind, wählte ich für das weitere Studium das Dibromthymochinon.

Condensation von Dibromthymochinon mit Malonsäureester.

Bromthymochinonmalonsäurediäthylester,



oder

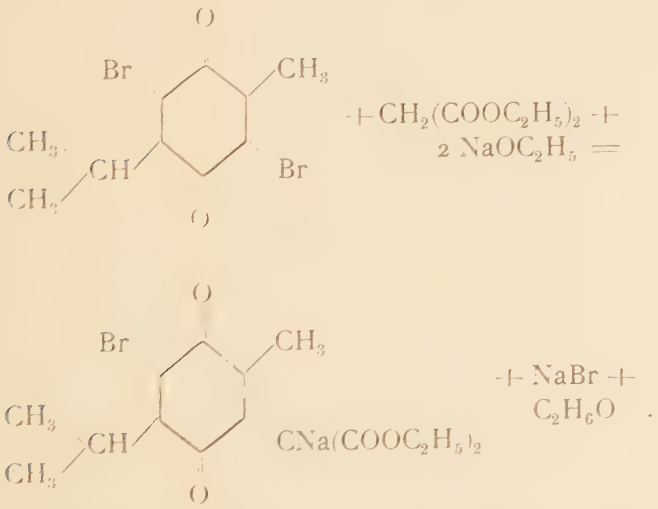


Zur Ausführung der Kondensation verfährt man folgendermassen: 3,22 g Dibromthymochinon (1 Mol.) werden in 50 ccm Alkohol suspendiert und unter Umschütteln und Kühlen mit einem Gemisch von 3 g Malonester (etwas mehr als 2 Mol.) und 0,4 g Natrium (2 At.) in 12 ccm absolutem Alkohol versetzt.

Obgleich für gewöhnlich nur ein Bromatom

durch den Rest des Malonesters ersetzt wird, nimmt man doch zwei Moleküle der letzteren Verbindung, um das Natrium anfänglich, bevor es kondensierend wirkt, zu binden. Dadurch wird eine direkte Einwirkung des Natriumalkoholats auf die Bromatome nach Möglichkeit aufgehoben, indem sich aus Natriumalkoholat und Malonester der Natriummalonester bildet.

Das Gemisch färbt sich erst braun, dann grün und schliesslich nimmt es eine schöne blaue Farbe an. Die Umsetzung vollzieht sich ganz langsam; man muss daher das Gemisch ca. 1 bis 1 ½ Stunde stehen lassen, um sicher zu sein, dass alles Dibromthymochinon umgesetzt ist. Der Verlauf der Kondensation entspricht folgender Gleichung:



Es bildet sich zunächst das prachtvoll blau ge-

färbte Natriumsalz unter Austritt von Bromnatrium. Durch Zusatz von verdünnter Salzsäure entfärbt sich die Lösung, und es entsteht aus dem Natriumsalze der Bromthymochinonmalonester.

Man filtriert von etwa unverändert gebliebenem Dibromthymochinon ab; auf Zusatz von Wasser scheidet sich aus dem Filtrate ein hellbraunes Öl ab. Es war nicht möglich, die Fällung so zu bewirken, dass das Abscheiden des Körpers in öliger Form vermieden würde. Man giesst die wässrige Lösung von dem Öl ab, digeriert es einigemal mit Wasser, um den überschüssigen Malonester zu entfernen, und nimmt es schliesslich mit Äther auf. Nach der Entwässerung des Äthers mit Chlorcalcium und dem Verdunsten des Äthers übergiesst man das Öl mit einigen Tropfen absoluten Alkohols und setzt es entweder im Exsiccator über Chlorcalcium der Winterkälte aus, oder bringt es im verschlossenen Reagensröhrchen in eine Kältemischung. Das Öl erstarrt dabei teilweise zu gelben Nadeln.

Durch Aufstreichen auf Thon trennt man die Krystalle von unverändertem Öl.

Man kann die Thonscherben nach Entfernung der Krystalle mit Äther extrahieren und das gewonnene Öl nochmals unter Zusatz von absolutem Alkohol in einer Kältemischung abkühlen, wobei aber nur ein geringer Teil erstarrt; der grösste Teil bleibt unverändert.

Es sei hier ausdrücklich erwähnt, dass das Öl, um zu erstarren, absolut wasserfrei sein muss, ein Umstand, dessen Nichtbeachtung zur Folge hatte, dass ich das Öl anfangs nicht zum Erstarren bringen konnte.

Der Bromthymochinonmalonsäureester ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther, schwer löslich in Ligroin; aus letzterem krystallisiert er in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 78°.

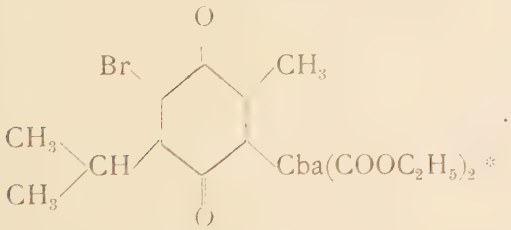
I. 0,2010 g Substanz gaben
0,3740 g Kohlendioxyd und
0,0974 g Wasser.

II. 0,1913 g Substanz gaben
0,0906 g Silberbromid.

III. 0,1995 g Substanz gaben
0,0960 g Silberbromid.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{17}H_{21}O_6Br$:
C	50,76 %	—	—	50,87 %
H	5,42 %	—	—	5,21 %
Br	—	20,15 %	20,01 %	19,92 %.

Baryumsalz des Bromthymochinonmalonsäureesters
(2 mögliche Isomere),



Zur Darstellung dieses Salzes verwendet man entweder den festen Bromthymochinonmalonester

* ba = ½ Ba.

oder das ölige Rohprodukt. Man löst den Ester in alkoholischem Ammoniak und versetzt diese blaue Lösung mit wässriger Barytlösung. Das Salz fällt in blauen Flocken aus. Es löst sich in Alkohol und Äther mit blauer Farbe, in Benzol mit roter Farbe; in Ligroin ist es unlöslich. Durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin erhält man es als einen blauen, amorphen Körper; beim Liegen an der Luft zersetzt es sich unter Bildung von Baryumcarbonat.

0,2210 g Substanz gaben
0,0534 g Baryumsulfat.

Gefunden :	Berechnet für $C_{34}H_{40}O_{12}Br_2Ba$:
Ba 14,52 %	14,21 %.

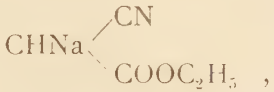
Condensation von Dibromthymochinon mit Cyanessigester.

Zu der Suspension von 3,2 g Dibromthymochinon in 50 ccm Alkohol wurden unter Umschütteln 2,26 g Cyanessigester, der mit einer Lösung von 0,4 g Natrium in 12 ccm Alkohol versetzt war, zugegeben. Es trat momentan eine prachtvolle blaue Färbung auf, im Unterschiede von der Kondensation mit Malonester, wo die charakteristische Färbung erst nach einiger Zeit erschien. Beim Ansäuern und Verdünnen mit Wasser schied sich ebenfalls ein Öl aus; dasselbe wurde wie die Malonesterverbindung sorgfältig entwässert, doch liess es sich nicht zum Erstarren bringen. Sogar in einer Kältemischung aus festem Kohlendioxyd und Äther wurde es nicht fest.

Das Abscheiden der Produkte in öliger Form beim Ansäuern der gefärbten Natriumsalze rührt wahrscheinlich von der Anwesenheit von Nebenprodukten her, die durch die Einwirkung des Natriumalkoholats auf das sehr empfindliche Chinon entstanden sind.

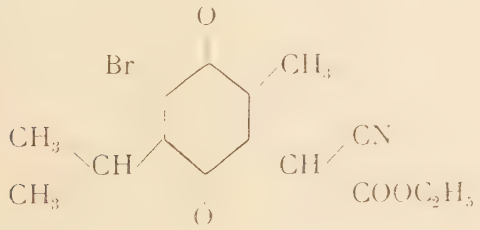
Auch bei Abänderung der Versuchsbedingungen erzielte ich keine besseren Resultate.

Statt des freien Cyanessigesters und Natriumalkoholats verwandte ich auch den festen Natriumcyanessigester,

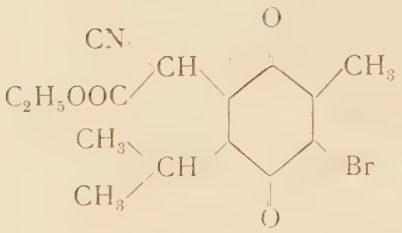


der leicht durch Lösen der nötigen Menge Natrium in einer absolut-ätherischen Auflösung des Cyanessigesters zu erhalten ist.

Das Öl ist bräunlich, brom- und stickstoffhaltig, giebt mit Spuren von Natriumalkoholat, Alkali oder Ammoniak die charakteristische, tiefblaue Färbung, so dass unzweifelhaft auch hier ein Bromatom im Dibromthymochinon gegen den Cyanessigesterrest ersetzt ist, gemäss der Formel



oder



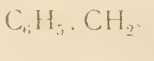
Von einer Analyse des Öles habe ich indessen abgesehen, da ich dasselbe nicht völlig zu reinigen vermochte.

Auch mit anderen Methylenverbindungen, wie Acetessigester, erhielt ich ölige Produkte. Ich versuchte daher, um diese Verbindungen in eine für die Analyse geeignete Form überzuführen, krystallisierbare Derivate herzustellen.

Da jene Verbindungen Chinonderivate sind, so war zu erwarten, dass das genannte Ziel durch die im allgemeinen gut krystallisierenden Hydrazone erreichbar wäre.

Bekanntlich reagieren aber die Benzochinone, wie schon Zincke[1] gefunden hat, unter lebhafter Gasentwicklung zerstörend, d. i. oxydierend auf Phenylhydrazin ein.

Dagegen erwies sich das leicht zugängliche *α*-Benzylphenylhydrazin,



als geeigneter.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **16,** 1563 (1883).

Einwirkung von Benzylphenylhydrazin auf Bromthymochinoncyanessigester.

Löst man 3,5 g (1 Mol.) des öligen Bromthymochinoncyanessigesters in Alkohol und setzt eine verdünnt-alkoholische Lösung von 4,6 g (2 Mol.) Benzylphenylhydrazinchlorhydrat zu, so färbt sich das Reaktionsgemisch schwach rot unter mässiger Gasentwicklung. Nach kurzem Kochen und darauffolgendem Erkalten scheiden sich lange, rötlich gefärbte Nadeln ab. Werden dieselben in alkoholischer Lösung mit etwas Tierkohle erhitzt, so krystallisieren sie aus der filtrierten Lösung in farblosem Zustande aus. Sie sind in Benzol und Äther löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 105°. Für diesen Körper verschiedener Darstellungen wurden bei der Elementaranalyse folgende Zahlen gefunden :

I. 0,1950 g Substanz gaben
0,5738 g Kohlendioxyd und
0,1154 g Wasser.

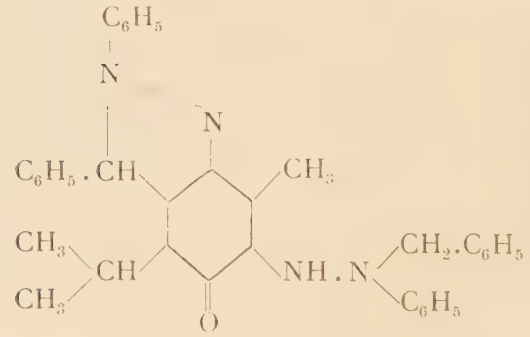
II. 0,2003 g Substanz gaben
17,6 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und
758 mm Barometerstand.

III. 0,2082 g Substanz gaben
17,6 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und
756 mm Barometerstand.

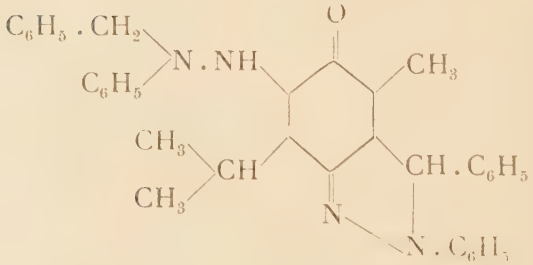
	Gefunden : I.	II.	III.	Berechnet für $C_{36}H_{34}N_4O$:
C	80,26 %	—	—	80,29 %
H	6,62 %	—	—	6,31 %
N	—	9,90 %	9,64 %	10,41 %.

Die vorliegende Verbindung kann als

Benzylphenylhydrazinketomethylisopropyldiphenyl-benzopyrazolin



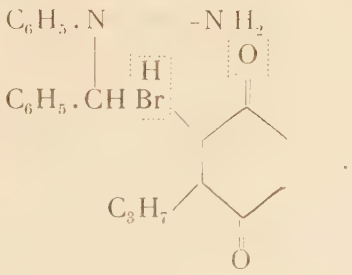
oder



betrachtet werden.

Die Bildung dieses Körpers kann man sich folgendermassen erklären : Die Amidwasserstoffatome

des Hydrazins treten mit einem Chinonsauerstoffatom als Wasser aus, gleichzeitig aber erfolgt Austritt von Bromwasserstoff zwischen dem Bromatom des Chinonkerns und dem Methylenwasserstoff des Benzylrestes unter Ringschluss :

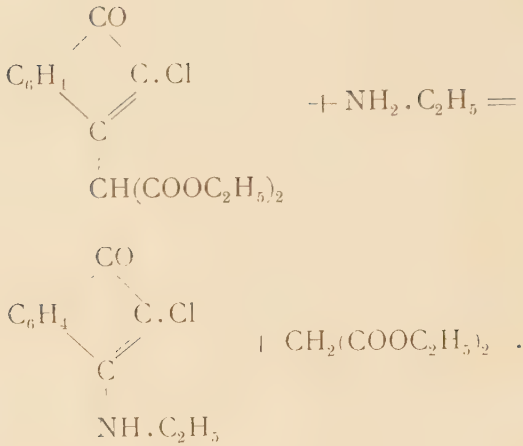


Zu dieser Annahme ist man genötigt, da der Ausgangskörper bromhaltig, der erhaltene dagegen bromfrei ist. Weiter erfolgt Ersatz des Cyanessigesters durch Benzylphenylhydrazin. Diese zweite Annahme erscheint im ersten Augenblick als unwahrscheinlich; wäre es doch eine Spaltung der sonst sehr festen Kohlenstoffbindung.

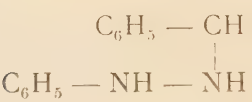
Indessen sind in letzter Zeit mehrere derartige Fälle bekannt geworden, die es möglich erscheinen lassen, dass ein solcher Ersatz stattgefunden hat, und auf die ich hier kurz hinweisen will.

Wiedermann[1] erhielt aus Chlorindonmalonester und Äthylamin in alkoholischer Lösung das Äthylaminchlorindon nach der Gleichung:

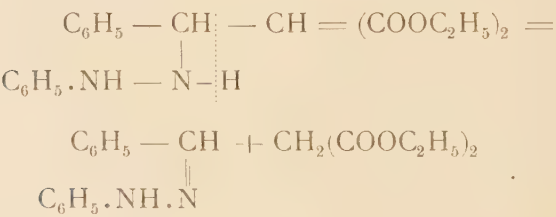
[1] Inaug.-Diss., Berlin 1900.



R. Blank [1] beobachtete eine Abspaltung von Malonester: β-Phenylhydrazidobenzylmalonester,

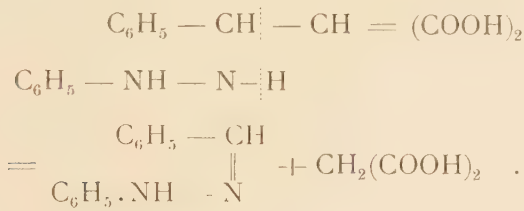


welcher bei der Addition von Phenylhydrazin an Benzalmalonester entsteht, spaltet sich beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in Benzylidenhydrazon und Malonester:

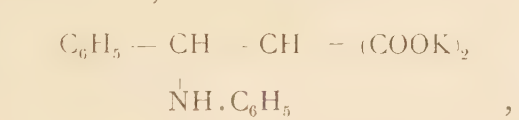


[1] Ber. d. D. chem. Ges. **28,** 147 (1895).

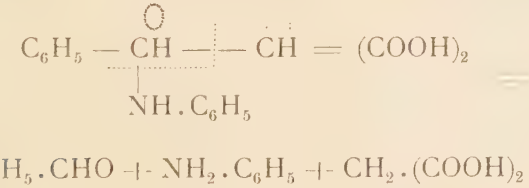
Auch das Verseifungsprodukt dieses Esters — das Kalisalz der β-Phenylhydrazidobenzylmalonsäure — spaltet sich, wie Goldstein [1] nachgewiesen hat, beim Versuch, die Säure aus dem Salze frei zu machen, in Malonester und Benzylidenphenylhydrazon,



Ebenso verhält sich das Kalisalz der β-Anilidobenzylmalonsäure,

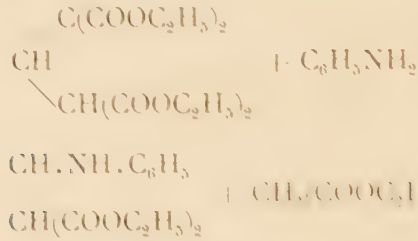


welches durch Verseifen des entsprechenden Esters entsteht. Versucht man aus dem Salze die Säure in Freiheit zu setzen, so spaltet sich die Säure unter Wasseraufnahme in Benzaldehyd, Anilin und Malonester:



[1] Ber. d. D. chem. Ges. **29**, 814 (1896); Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 1452 (1895).

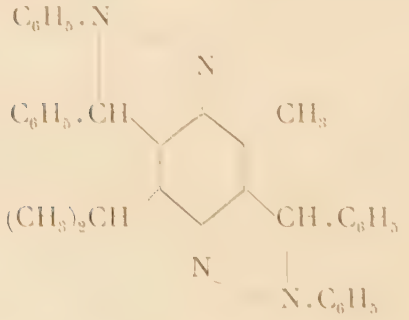
S. Ruhemann und R. S. Morell [1] fanden, dass Anilin den Dicarboxyglutaconsäureester in Anilinoäthylendicarbonsäureester und Äthylmalonat spaltet, gemäss der Gleichung:



Einwirkung von Benzylphenylhydrazin auf Dibromthymochinon und Thymochinon.

Angesichts der Ringbildung erschien es interessant, das bezügliche Verhalten des Dibromthymochinons und des Thymochinons gegen Benzylphenylhydrazin zu untersuchen.

Tetraphenylmethylisopropylbenzodipyrazolin.



[1] Ber. d. D. chem. Ges. **27,** 2743 (1894).

Man vermischt die alkoholischen Lösungen von 3,22 g Dibromthymochinon (1 Mol.) und 4,6 g Benzylphenylhydrazinchlorhydrat (2 Mol.) und kocht kurze Zeit. Es findet hierbei ebenfalls schwache Gasentwicklung statt. Beim Erkalten scheiden sich schöne, lange, farblose Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden, und welche in den gewöhnlichen organischen Solventien löslich waren. Schmelzpunkt 104°-105°.

I. 0,1657 g Substanz gaben
0,5014 g Kohlendioxyd und
0,1008 g Wasser.

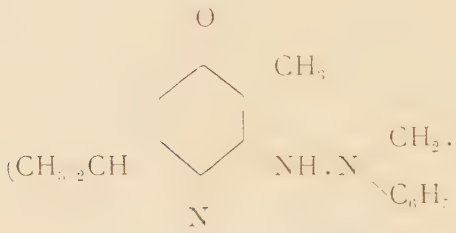
II. 0,1926 g Substanz gaben
0,5841 g Kohlendioxyd und
0,1120 g Wasser.

III. 0,1606 g Substanz gaben
14,6 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und
757,2 mm Barometerstand.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{36}H_{32}N_4$:
C	82,54 %	82,73 %	—	83,07 %
H	6,81 %	6,51 %	—	6,15 %
N	—	—	10,33 %	10,76 %.

Wie die Analyse zeigt, ist das Produkt sauerstoff- und bromfrei. Es sind also in diesem Falle beide Chinonsauerstoff- und beide Bromatome in Reaktion getreten, wonach die obige Konstitutionsformel für die Verbindung gerechtfertigt erscheint.

Benzylphenylhydrazinthymochinonbenzylphenylhydrazon
(4 mögliche Isomere),



$C_6H_5 . N . CH_2 . C_6H_5$

1,64 g Thymochinon (1 Mol.) werden in Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 4,6 g Benzylphenylhydrazinchlorhydrat (2 Mol.) in verdünntem Alkohol versetzt und kurze Zeit gekocht. Beim Erkalten krystallisieren gelbe Nadeln aus, die leicht löslich sind in Benzol und Äther und die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmelzpunkt 106°.

Für diese Verbindung wurden bei der Elementaranalyse folgende Zahlen gefunden:

I. 0,1628 g Substanz gaben
0,4820 g Kohlendioxyd und
0,0962 g Wasser.

II. 0,1722 g Substanz gaben
0,5083 g Kohlendioxyd und
0,1011 g Wasser.

III. 0,1317 g Substanz gaben
12 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und
741 mm Barometerstand.

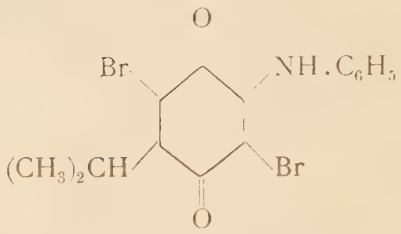
	Gefunden :			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{36}H_{36}N_4O$:
C	80,75 %	80,52 %	—	80,00 %
H	6,61 %	6,57 %	—	6,66 %
N	—	—	10,22 %	10,37 %.

Der Analyse zufolge haben sich zwei Moleküle Benzylphenylhydrazin mit einem Molekül Thymochinon vereinigt. Sehr wahrscheinlich hat ein Sauerstoffatom unter Bildung eines Hydrazons reagiert, während ein Atom Wasserstoff des Chinonkerns (ähnlich wie bei der Bildung von Anilidochinon) durch einen zweiten Hydrazinrest ersetzt worden ist.

Verhalten des Dibromthymochinons gegen Anilin und p-Toluidin.

Da die Kondensation von Dibromthymochinon mit Methylenverbindungen nur im beschränkten Masse ausführbar war, untersuchte ich das Verhalten des Dibromthymochinons gegen aromatische Basen. Es lag mir daran, ein Bromaton gegen Reste von Basen wie Anilin oder p-Toluidin zu ersetzen, um dann das Verhalten des zweiten Bromatoms gegen Methylenverbindungen zu prüfen.

Anilidodibromisopropylchinon,



Vermischt man die alkoholischen Lösungen von Dibromthymochinon (1 Mol.), Natriumalkoholat (2 Mol.) und Anilin (2 Mol.), so färbt sich die ganze Reaktionsmasse dunkelblau; beim Ansäuern und Verdünnen mit Wasser fällt ein öliges Produkt aus, aus dem leider keine brauchbare Substanz zu erhalten war.

Dibromthymochinon reagiert aber auch ohne Natriumalkoholat gegen Anilin.

9,6 g Dibromthymochinon (1 Mol.) wurden in Alkohol suspendiert und mit einer alkoholischen Lösung von 4,2 g Anilin (1 $^1/_2$ Mol.) versetzt. Die Mischung färbte sich sofort dunkelblau, beim längeren Stehen dunkelbraun, worauf dann die Abscheidung des Anilidodibromisopropylchinons erfolgte.

Die Ausbeute ist die günstigste, wenn man folgendermassen arbeitet: Man vermischt beide Lösungen, lässt über Nacht stehen, kocht alsdann das Gemisch kurze Zeit behufs vollständiger Umsetzung und lässt es wieder bis zum nächsten Tage stehen.

Es haben sich dann schöne Nadeln gebildet, die man abfiltriert. Im Filtrate setzen sich nach mehrtägigem Stehen immer noch mehr Krystalle ab.

Dieselben sind schwer löslich in Äther und in kaltem Alkohol, leichter in erwärmtem Alkohol und sehr leicht in Benzol, hier bereits in der Kälte.

Sie wurden aus Alkohol umkrystallisiert und so in Form dunkelblauer Nadeln vom Schmelzpunkte 170° erhalten, die sich in concentrierter Schwefelsäure mit kornblumenblauer Farbe lösten. Bei der Elementaranalyse wurden Zahlen gefunden, die auf eine Verbindung stimmen, in der nicht ein Bromatom (im Dibromthymochinon), sondern wider alles Erwarten die Methylgruppe gegen den Anilinrest ersetzt ist! Dieser Verbindung kommt die oben angegebene Konstitution zu, wie ich weiter unten beweisen werde, wonach sie als Anilid eines Dibromisopropylchinons aufzufassen ist.

I. 0,1610 g Substanz gaben
0,2695 g Kohlendioxyd und
0,0575 g Wasser.

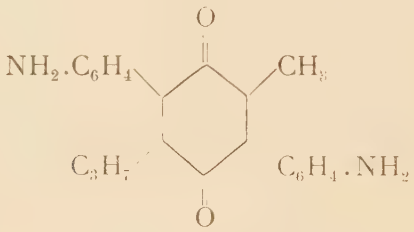
II. 0,1623 g Substanz gaben
5,6 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 756,3 mm Barometerstand.

III. 0,1466 g Substanz gaben
0,1382 g Silberbromid.

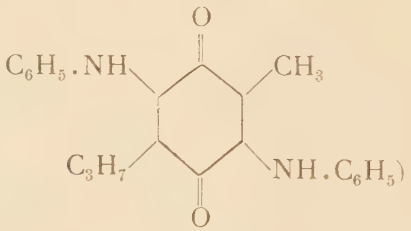
	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{15}H_{13}Br_2O_2N$:
C	45,66 %	—	—	45,11 %
H	3,99 %	—	—	3,26 %
N	—	3,86 %	—	3,50 %
Br	—	—	40,12 %	40,10 %.

In der Litteratur findet sich bereits eine Angabe über das Verhalten des Anilins gegen Dibromthymochinon.

Carstanjen[1] erhielt beim Kochen von Anilin mit Dibromthymochinon in alkoholischer Lösung eine Verbindung, die in ihren Eigenschaften mit der von mir dargestellten identisch zu sein scheint, nimmt aber an, dass beide Bromatome gegen Anilinreste ersetzt sind, und stellt dafür die Formel auf:



(soll wahrscheinlich heissen:



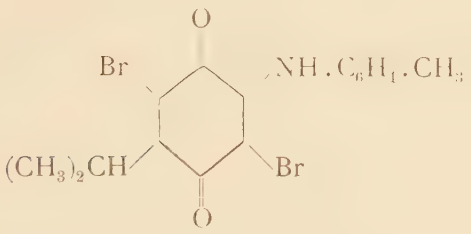
Er hat aber die Verbindung aus Mangel an Material, wie er angiebt, nicht analysiert.

Da ich bei wiederholter Anwendung der Methode von Carstanjen wie beim Arbeiten nach meiner

[1] J. für pr. Chem. (2) **3**, 57.

Methode dieselbe Verbindung erhielt, so ist die Vermutung Carstanjens bezüglich der Constitution unbegründet ; diese letztere entspricht vielmehr der schon angedeuteten Formel.

p-Toluididodibromisopropylchinon,



Die Darstellung des Toluidinderivates ist der des Anilids analog : Die alkoholischen Lösungen von 9,6 g Dibromthymochinon und 4,8 g p-Toluidin wurden vermischt. Nach dem Kochen und darauffolgenden Erkalten scheiden sich dunkelblaue Nadeln ab. Sie wurden aus Alkohol umkrystallisiert und besassen dann den Schmelzpunkt 195°.

Die Ausbeute beträgt etwa 30 % der Theorie.

I. 0,1788 g Substanz gaben
0,3046 g Kohlendioxyd und
0,0646 g Wasser.

II. 0,1780 g Substanz gaben
0,3050 g Kohlendioxyd und
0,0667 g Wasser.

III. 0,2028 g Substanz gaben
0,3435 g Kohlendioxyd und
0,0760 g Wasser.

IV. 0,2170 g Substanz gaben
6,7 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 762 mm Barometerstand.

V. 0,1562 g Substanz gaben
0,1416 g Silberbromid.

	Gefunden:				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C	46,47 %	46,74 %	46,21 %	—	—
H	4,03 %	4,19 %	4,19 %	—	—
N	—	—	—	3,56 %	—
Br	—	—	—	—	38,58 %.

Berechnet für $C_{10}H_{15}Br_2O_2N$:

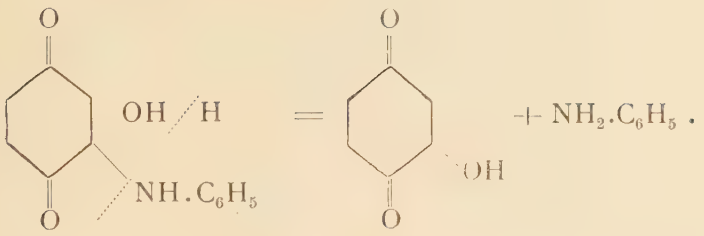
C	46,48 %
H	3,63 %
N	3,38 %
Br	38,74 %.

Constitutionsbeweis.

Der Beweis für die angegebene Constitution des Anilido- und p Toluididodibromisopropylchinons beruht auf Folgendem:

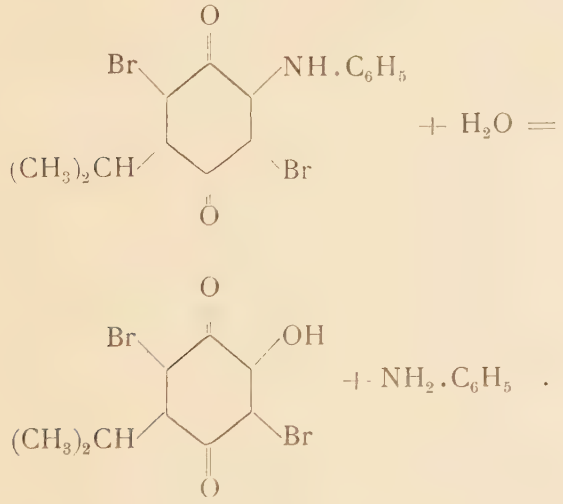
Wie bekannt lassen sich die Anilidochinone nach Zincke[1] durch verdünnte Alkalien oder Säuren in der Weise spalten, dass zunächst unter Wasseraufnahme einerseits Anilin regeneriert wird und andrerseits Oxychinone entstehen nach der Gleichung:

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **16**, 1582 (1883).



Während ich bei Anwendung von verdünnten Alkalilaugen nur schmierige Produkte bekam, erwies sich eine 20-prozentige alkoholische Schwefelsäure als sehr zweckmässig.

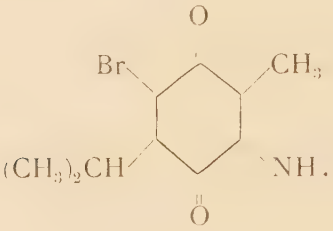
Das Anilidodibromisopropylchinon spaltet sich hierbei in Anilin und in Dibromoxyisopropylchinon



Die Constitution des Dibromoxyisopropylchinons ist durch die Darstellung des Kupfer- und Silbersalzes, sowie des Methyl- und Äthyläthers festgelegt.

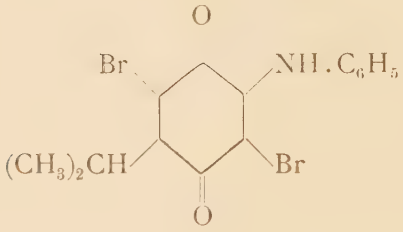
Wäre in dem genannten Produkte aus Dibromthymochinon und Anilin das Bromatom ausgetauscht, so käme man zu einem Körper

I.

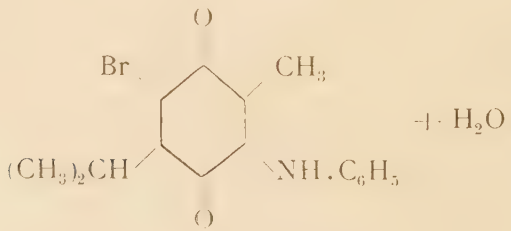


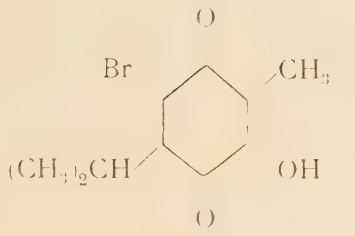
der schon durch die Analyse scharf von der Verbindung

II.



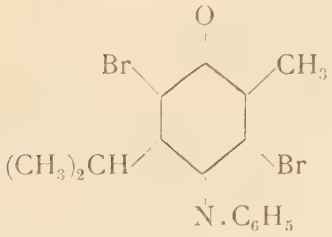
zu unterscheiden wäre; ferner müsste ein solcher Körper (I) bei der Spaltung mit alkoholischer Schwefelsäure ein Bromoxythymochinon ergeben:



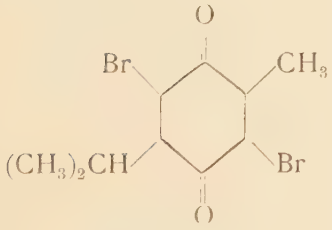


+ $NH_2.C_6H_5$.

Eine dritte Möglichkeit wäre, dass der Chinonsauerstoff gegen den Anilinrest ersetzt sein könnte. Abgesehen davon, dass auch dieser Körper durch die Analyse zu unterscheiden wäre, müsste er bei der Spaltung das Dibromthymochinon regenerieren :



+ H_2O =



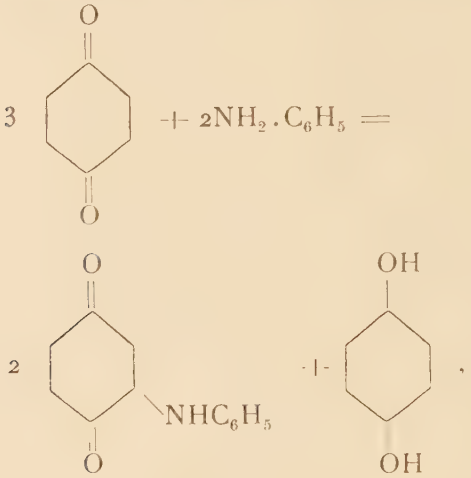
+ $NH_2.C_6H_5$,

was nicht der Fall ist.

Darüber, wie und in welcher Form die Methylgruppe austritt, kann man nichts Sicheres sagen.

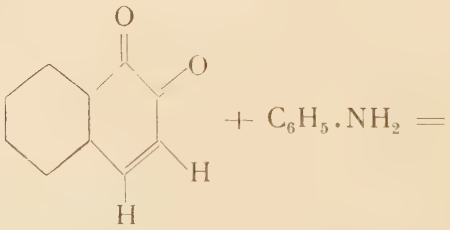
Nach dem Schema, nach welchem man gewöhn-

lich die Bildung der Anilidochinone erklärt — durch Reduktion eines Teiles Chinon zu Hydrochinon : —

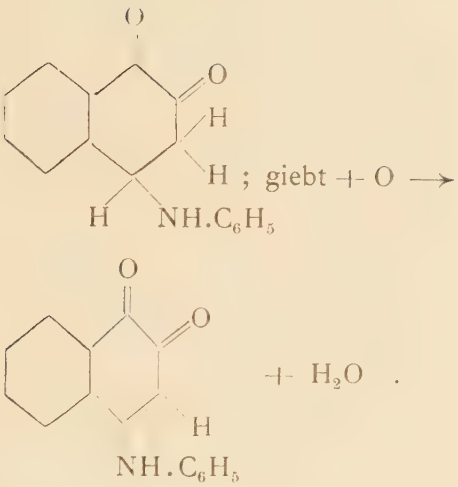


lässt sich die Entstehung dieses Körpers nicht deuten.

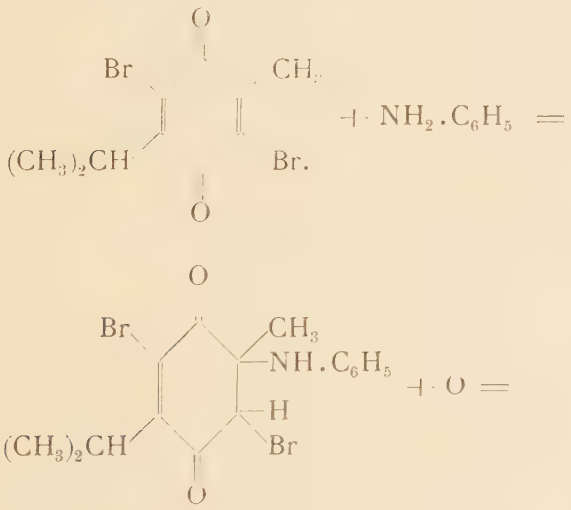
Kehrmann [1] fasst aber die Bildung der Anilidochinone als einfache Substitution des Kernwasserstoffs durch den Aminrest auf und nimmt an, dass der Substitution eine Addition an die Methylenbindungen des Chinonkerns vorausgeht, worauf dann Abspaltung von Wasserstoff durch Oxydation erfolgt, z. B.

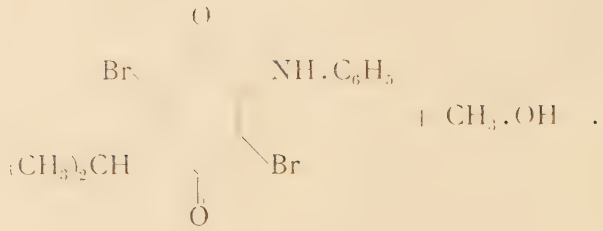


[1] Ber. d. D. chem. Ges. **31,** 978 (1898).



Will man diese Erklärung auf unseren Fall anwenden, so muss man annehmen, dass das Methyl als Methylalkohol austritt:



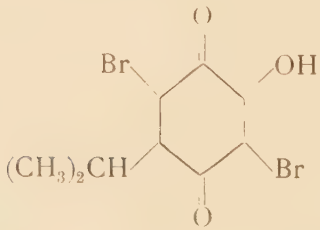


Freilich bleibt es unerklärt, warum das Methyl und nicht das sonst so leicht bewegliche Brom substituiert wird.

Wahrscheinlich aber ist der Vorgang ein komplizierterer, da die Ausbeute sehr schlecht ist und eine Erhöhung derselben nicht möglich war; sie beträgt etwa 25-30 % der Theorie.

Auch andere Basen, wie β-Naphtylamin, Phenetidin, Äthylamin geben mit Dibromthymochinon Körper, die dem Anilido- und p-Toluididodibromisopropylchinon täuschend ähnlich sind, welche aber bis jetzt nicht weiter untersucht worden sind.

Dibromoxyisopropylchinon,



Man kocht 2-3 g Anilido- oder p-Toluididodibromisopropylchinon mit 30-35 g einer 20-prozentigen

alkoholischen Schwefelsäure am Rückflusskühler 2-3 Stunden; es geht alles in Lösung unter Entfärbung. Man lässt erkalten und verdünnt mit Wasser; es scheiden sich alsbald schöne, lange, rotbraune Nadeln des Dibromoxyisopropylchinons ab, während das Anilin bezw. das p-Toluidin als schwefelsaure Salze gelöst bleiben.

Die Ausbeute ist quantitativ.

Zum Nachweis des Anilins wurde die wässrige Lösung alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers gab der ölige Rückstand mit einer Chlorkalklösung die bekannte violette Färbung des Anilins.

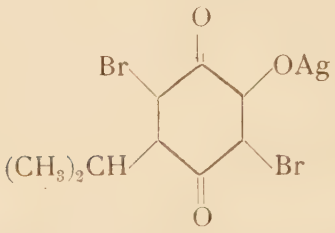
Das Dibromoxyisopropylchinon ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Alkali, wenig löslich in Wasser, schwer in Ligroin. Aus letzterem krystallisiert es in langen, rotbraunen Nadeln vom Schmelzpunkt 143°.

I. 0,2113 g Substanz gaben
0,2588 g Kohlendioxyd und
0,0547 g Wasser.

II. 0,1673 g Substanz gaben
0,1935 g Silberbromid.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_9H_8Br_2O_3$:
C	33,41 %	—	33,33 %
H	2,89 %	—	2,47 %
Br	—	49,22 %	49,38 %.

Silbersalz des Dibromoxyisopropylchinons,



Man erhält das Silbersalz des Oxychinons auf Zusatz von Silbernitratlösung zu der alkoholischen Lösung des Dibromoxyisopropylchinons in roten, verfilzten Nadeln. Zur Analyse wurde das Salz mehrere Tage lang bei 60-70° getrocknet.

0,1440 g Substanz gaben
0,0624 g Silberbromid.

Gefunden :	Berechnet für $C_9H_7Br_2O_3Ag$:
Ag 24,89 %	25,05 %.

In Benzol ist es löslich und krystallisiert daraus in langen, roten Nadeln, die, wie die Analyse ergab, ein Molekül Krystallbenzol enthalten :

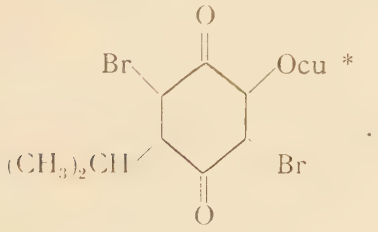
0,1100 g Substanz gaben
0,0405 g Silberbromid.

Gefunden :	Berechnet für $C_9H_7Br_2O_3Ag + C_6H_6$:
Ag 21,14 %	21,21 %.

Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol ist das Salz merkwürdigerweise darin sehr schwer löslich.

Eine Krystallbenzolbestimmung konnte nicht ausgeführt werden, da das Salz sich schon bei 80-90° zersetzt, unterhalb dieser Temperatur aber an Gewicht nicht abnimmt.

Kupfersalz des Dibromoxyisopropylchinons,



Setzt man zu einer alkoholischen Lösung des Dibromoxyisopropylchinons eine wässrige Kupferacetatlösung, so scheiden sich sofort kleine, rote Nadeln des Kupfersalzes ab. Arbeitet man mit stark verdünnten Lösungen, so erhält man das Salz in langen, prächtigen Nadeln. Es ist in Alkohol und Benzol löslich. Aus Alkohol krystallisiert es, wie die Analyse ergab, mit 2 Mol. Krystallalkohol. Bei 100° verliert das Salz den Krystallalkohol unter gleichzeitiger Zersetzung; ich musste deshalb von einer Krystallalkoholbestimmung Abstand nehmen.

0,1470 g Substanz gaben
0,1750 g Kohlendioxyd und
0,0470 g Wasser.

* cu = ½ Cu.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{14}O_6Br_4Cu + 2\,C_2H_6O$:
C 32,47 %	32,95 %
H 3,57 %	3,24 %.

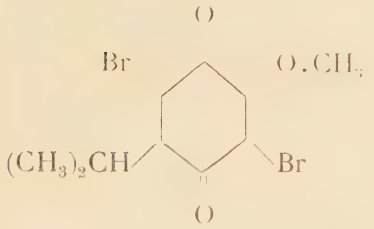
Da eine Kupferbestimmung durch Einäschern des Salzes und Glühen des Rückstandes wegen der Flüchtigkeit des Kupferbromürs, Cu_2Br_2, welches sich in Folge des Bromgehalts des Salzes bildet, nicht möglich war, schlug ich folgenden Weg ein:

In einer Platinschale wurde das Salz mit einigen Tropfen conc. Schwefelsäure betupft und vorsichtig eingeäschert; hierauf wurde der Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure beträufelt und schwach geglüht und dann mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, 1 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1,19) und etwa 80 ccm Wasser aufgenommen. In der so erhaltenen Lösung wurde das Kupfer elektrolytisch bestimmt.

0,2442 g Substanz gaben
0,0188 g Kupfer.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{14}O_6Br_4Cu + 2\,C_2H_6O$:
Cu 7,69 %	7,86 %.

Dibrommethoxyisopropylchinon,



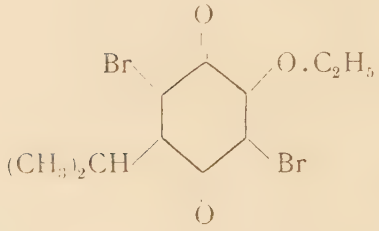
Das gut getrocknete Silbersalz wird in absolutem Äther suspendiert und mit der 1½ bis 2-fachen Menge Methyljodid übergossen. Die Umsetzung erfolgt schon in der Kälte. Zur Vollendung erwärmt man einige Stunden auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Silberjodid abfiltriert und die ätherische Lösung zur Entfernung des etwa nicht ätherifizierten Oxychinons mit verdünnter Sodalösung gewaschen. Aus Methylalkohol krystallisiert der Äther in gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 62-63°, die in verdünntem Alkali unlöslich sind.

I. 0,1413 g Substanz gaben
0,1834 g Kohlendioxyd und
0,0449 g Wasser.

II. 0,1482 g Substanz gaben
0,1656 g Silberbromid.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{10}H_{10}Br_2O_3$:
C	35,41 %	—	35,50 %
H	3,55 %	—	2,95 %
Br	—	47,55 %	47,33 %.

Dibromäthoxyisopropylchinon.



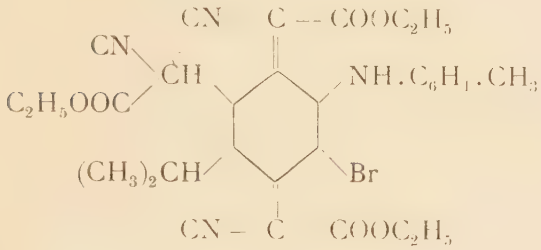
Auf analoge Weise wie der Methyläther wurde aus dem Silbersalze mit Äthyljodid der Äthyläther dargestellt. Er wurde aus Äthylalkohol umkrystallisiert und in goldgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 59-60° erhalten ; unlöslich in verdünntem Alkali.

I. 0,1574 g Substanz gaben
0,2164 g Kohlendioxyd und
0,0514 g Wasser.

II. 0,1600 g Substanz gaben
0,1706 g Silberbromid.

	Gefunden : I.	II.	Berechnet für $C_{11}H_{12}Br_2O_3$:
C	37,51 %	—	37,78 %
H	3,65 %	—	3,41 %
Br	—	45,38 %	45,45 %.

Bromtoluididoisopropylbenzotricyanessigsäureäthylester,
(zwei mögliche Isomere)



Zum Schlusse untersuchte ich noch das Verhalten des Toluididodibromisopropylchinons gegen Cyanessigester. Es zeigte sich hierbei, dass auch dieses Chinonderivat noch die charakteristische Reaktion giebt.

4 g p-Toluididodibromisopropylchinon wurden in 30 ccm Alkohol suspendiert und unter Umschütteln mit dem Gemisch von 2,4 g Cyanessigsäureester und 0,4 g Natrium in 12 ccm Alkohol vermischt. Nach längerem Stehen färbte sich das Gemisch violettrot; nach dem Filtrieren und Ansäuern fiel beim Verdünnen mit Wasser ein gelber, flockiger Körper aus, der sich in Alkohol und Benzol leicht löste. In Alkali löste er sich mit violetter Farbe. Durch Lösen in Benzol und Fällen in Ligroin erhält man ihn als einen gelben, amorphen Körper, vom Schmelzpunkt 110-112° (unscharf). Die Analyse ergab, dass bei dieser Condensation in dem Toluididodibromisopropylchinon ein Bromatom und beide Chinon-

sauerstoffatome durch Reste des Cyanessigesters ersetzt werden.

I. 0,1723 g Substanz gaben
0,3683 g Kohlendioxyd und
0,0797 g Wasser.

II. 0,1584 g Substanz gaben
12,4 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 760 mm Barometerstand.

III. 0,1420 g Substanz gaben
0,4000 g Silberbromid.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{31}H_{31}O_6BrN_4$:
C	58,32 %	—	—	58,58 %
H	5,17 %	—	—	4,88 %
N	—	8,63 %	—	8,81 %
Br	—	—	11,99 %	12,59 %.

Die vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin im Studienjahre 1899-1900 ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geheimrat Professor Dr. C. Liebermann für die Anregung zu dieser Arbeit und seine mir dabei gewährte gütige Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Julius Hoffmann, evangelischen Bekenntnisses, wurde am 29. August 1875 zu Zgierz in Russisch-Polen geboren als Sohn des Kaufmanns Gustav und seiner Ehefrau Amalie geborene Borst.

Nachdem ich die städtische 4-klassige Schule zu Zgierz besucht hatte, trat ich in die Lodzer Höhere Gewerbeschule ein, die ich Juli 1894 mit dem Reifezeugnis verliess. Nach Ableistung meiner Militärpflicht beim 37. Inf.-Reg. zu Lodz und nach erfolgter Beförderung zum Reserve-Offizier bezog ich Oktober 1896 die Kgl. Technische Hochschule zu Berlin, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Oktober 1898 bestand ich dort die Diplom-Vorprüfung und Ostern 1900 die Diplom-Hauptprüfung. Während des Sommer-Semesters 1900 war ich an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin immatrikuliert. Während des Winter-Semesters 1900-1901 fungierte ich als Assistent am agriculturchemischen Laboratorium der Universität Jena.

An der Universität Freiburg in der Schweiz bestand ich am 16. März 1901 die mündliche Doktorprüfung.

Freiburg (Schweiz). — St.-Paulus-Druckerei.